

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): KOBAYASHI, Kazuto et al

Application No.:

Group:

Filed: June 9, 2000

Examiner:

For: APPARATUS FOR PRODUCING HYDROGEN

L E T T E R

Assistant Commissioner for Patents
Box Patent Application
Washington, D.C. 20231

June 9, 2000
0965-0303P

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55(a), the applicant hereby claims the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	11-162416	06/09/99

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37 C.F.R. 1.16 or under 37 C.F.R. 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By

Terrell C. Birch
TERRELL C. BIRCH

Reg. No. 19,382

P. O. Box 747

Falls Church, Virginia 22040-0747

Attachment
(703) 205-8000
/amr

#2
JCE28 U.S. PTO
09/588903



Birch, Stewart, & Kobayashi
KOBAYASHI, Kazuo
June 9, 2000
7703-10-0000
903-10-0000
100-1

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.



出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年 6月 9日

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第162416号

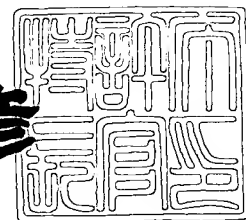
出 願 人
Applicant(s):

三菱重工業株式会社

2000年 2月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3003392

【書類名】 特許願

【整理番号】 199900994

【提出日】 平成11年 6月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 03/38

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 1 号 三菱重工業株式会社内

 【氏名】 小林 一登

【発明者】

 【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工業株式会社 広島研究所内

 【氏名】 藤本 芳正

【特許出願人】

 【識別番号】 000006208

 【氏名又は名称】 三菱重工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100078499

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 光石 俊郎

 【電話番号】 03-3583-7058

【選任した代理人】

 【識別番号】 100074480

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 光石 忠敬

 【電話番号】 03-3583-7058

【選任した代理人】

 【識別番号】 100102945

 【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 康幸

【電話番号】 03-3583-7058

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 020318

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水素製造装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭化水素や含酸素炭化水素化合物を原料とし、触媒上の水蒸気改質反応によって水素を製造する水素製造装置であって、

該触媒を加熱する手段を有するとともに該触媒層内に水素を選択的に分離する水素分離膜を内蔵した水素分離型改質器と、

該改質器から得られた高温の高純度水素を冷却する冷却手段と、

該冷却手段の後流に設置された水素吸蔵材料からなる水素の貯蔵・送出手段とを具備してなることを特徴とする水素製造装置。

【請求項 2】 請求項 1 において、

前記高温の高純度水素を冷却する手段が、間接的な熱交換器からなることを特徴とする水素製造装置。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 において、

前記間接的な熱交換器を介して前記高温の高純度水素を冷却する流体が、前記水素分離型改質器に供給される原料ガス又は燃焼用空気のいずれか一方又は両方であることを特徴とする水素製造装置。

【請求項 4】 請求項 1 乃至 3 のいずれか一項において、

前記間接的な熱交換器を介して前記高温の高純度水素を冷却するための流体が大気又は冷却水のいずれか一方又は両方であることを特徴とする水素製造装置。

【請求項 5】 請求項 1 乃至 4 のいずれか一項において、

前記水素吸蔵材料からなる水素の貯蔵・送出手段が、加熱冷却手段を内蔵した水素吸蔵合金であって、少なくとも 2 基以上からなることを特徴とする水素製造装置。

【請求項 6】 請求項 5 において、

前記間接的な熱交換器を介して前記高温の高純度水素を冷却する流体が冷却水であり、該熱交換器の熱交換により加温された温水を前記水素吸蔵材料からなる水素の貯蔵・送出手段における水素送出手段の加熱用として供されることを特徴とする水素製造装置。

【請求項 7】 請求項 1 乃至 6 のいずれか一項において、

前記高温の高純度水素を冷却する冷却手段と該冷却手段の後流に設置された水素吸蔵材料からなる水素の貯蔵・送出手段との間に、圧力調整手段を介装してなり、前記水素の貯蔵・送出手段へ供給される前記高純度水素の圧力を調整することを特徴とする水素製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は炭化水素や含酸素炭化水素化合物を原料として水蒸気改質反応によって水素を製造する水素製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

水素分離型改質器を用いた従来の水素製造装置としては、例えば特開平 4 - 3 2 5 4 0 2 号公報等に提案がある。該提案においては、燃料電池用の水素製造装置として水素分離型改質器を用いて、減圧手段により水素を改質器の系外に取り出す水素製造装置が開示されている。

【0003】

この装置構成の概念を図 9 に示す。

図 9 に示すように、水素分離型改質器 0 1 内には、水素分離膜 0 2 及び触媒 0 8 が設けられており、原料ガス 0 6 と水蒸気 0 7 とが供給されて改質反応により発生した水素が、該分離膜 0 2 により分離され、該分離された水素が透過する水素透過側 0 3 に減圧装置 0 4 を設けて、高純度の水素 0 5 を取り出すようにしている。

【0004】

この水素分離型改質器 0 1 ではメタンやメタノールなどの炭化水素や含酸素炭化水素からなる原料ガス 0 6 を導入し、触媒 0 8 上で水蒸気改質反応と CO シフト反応によって、主に水素と二酸化炭素とに改質し、触媒 0 8 に内蔵された水素分離膜 0 2 で水素を選択的に分離し回収するものである。

【0005】

ここで、水素分離膜 02 としては、例えば特開平 6-321503 号公報に示されているように、Pd や Pd 合金等の水素透過性の金属膜からなる厚さ数 \sim 50 μ m 程度の非常に薄い無孔質薄膜が利用されている。

【0006】

また、触媒 08 としては第 VIII 族金属 (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt 等) を含有する触媒が好ましく、Ni, Ru, Rh を担持した触媒または NiO 含有触媒等が特に好ましい。

【0007】

典型的な水素分離型改質器の構造の斜視的断面図を図 8 に、その横断面図を図 9 に示す。

これらの図面に示すように、水素分離型改質器 10 は底部 12 を閉じた外筒 14 と、その内側に順次配設された中筒 16 及び内筒 18 とを備えている。外筒 14、中筒 16 および内筒 18 とともに直立円筒形をなしている。

中筒 16 と内筒 18 との間の第 2 環状空間部 26 の上部に予備改質部 25 を備え、その下方には選択的に水素を透過する金属膜を備えた水素透過円筒管 34 を第 2 環状空間部 26 と同心状に複数個配設する。

【0008】

燃焼バーナ 46 は燃料ガス管 48 を介して導入された燃料ガスを空気取り入れ管 50 を介して取り入れた空気によって燃焼して、水蒸気改質反応に必要な熱エネルギーを改質触媒 A を充填した触媒層 26 に供給して所定温度に維持する。燃料ガスは内筒中空部 22、外筒 14 の底部 12 と環状底部 24 との間の空間、次いで第 1 環状空間部 20 を経て燃焼ガス出口 52 から外部に出る。その間に、触媒層 26 を加熱する。

【0009】

メタンやメタノールなどの炭化水素や含酸素炭化水素からなる原料ガスと水蒸気との混合ガスからなるプロセスフィードガスが第 2 環状空間部 26 の上部に設けられたフィードガス入口 54 から導入されて予備改質部 25 でプロセスフィードガスの一部が水素に転化し、さらに触媒層 26 に流入して高温下で水素に転化する。生成水素は水素透過円筒管 34 により選択的に分離、収集され、第 3 空間

部 33 を経由して、その上部に設けられた水素出口 56 から流出する。

【0010】

触媒層 26 を通過した未反応の原料ガス、生成した CO 、 CO_2 ガスは触媒層 26 の下部に開口を有するオフガス管 60 を経由してオフガス出口 62 より系外に流出する。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、上述した従来装置においては、生成した水素は減圧装置 6 により水素分離型改質器 10 より取り出されるが、良く知られているように、水素分離膜では水素透過側を出来るだけ低い圧力にすることで効率良く、従って、少ない膜面積で必要な水素量が得られる。このため、効率の良い減圧装置が望まれている。

【0012】

また、減圧装置としては真空ポンプ等が考えられるが、このような回転機では水素のような軽いガスを効率良く送出するのは難しく大きな動力が必要であるという問題がある。

【0013】

更に、前記特開平 4-325402 号公報では減圧装置を含む具体的な装置構成の提示はなされておらず、具体的な実施を図ることができない。

【0014】

本発明はこのような事情に鑑み、前記減圧装置を伴う具体的に実施可能な装置構成を実現し、水素分離型改質器を用いた水素製造装置であって、必要膜面積を出来るだけ少なく出来る装置を提供するとともに、減圧装置を利用した装置の耐久性を向上させる装置構成を提供することを課題とするものである。

【0015】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決する本発明の「請求項 1」の発明は、炭化水素や含酸素炭化水素化合物を原料とし、触媒上の水蒸気改質反応によって水素を製造する水素製造装置であって、該触媒を加熱する手段を有するとともに該触媒層内に水素を選択

的に分離する水素分離膜を内蔵した水素分離型改質器と、該改質器から得られた高温の高純度水素を冷却する冷却手段と、該冷却手段の後流に設置された水素吸蔵材料からなる水素の貯蔵・送出手段とを具備してなることを特徴とする。

【0016】

〔請求項2〕の発明は、請求項1において、前記高温の高純度水素を冷却する手段が、間接的な熱交換器からなることを特徴とする。

【0017】

〔請求項3〕の発明は、請求項1又は2において、前記間接的な熱交換器を介して前記高温の高純度水素を冷却する流体が、前記水素分離型改質器に供給される原料ガス又は燃焼用空気のいずれか一方又は両方であることを特徴とする。

ここで、原料ガスとしては、例えば炭化水素や含酸素炭化水素化合物と水蒸気からなるものを例示することができる。

【0018】

〔請求項4〕の発明は、請求項1乃至3のいずれか一項において、前記間接的な熱交換器を介して前記高温の高純度水素を冷却するための流体が大気又は冷却水のいずれか一方又は両方であることを特徴とする。

【0019】

〔請求項5〕の発明は、請求項1乃至4のいずれか一項において、前記水素吸蔵材料からなる水素の貯蔵・送出手段が、加熱冷却手段を内蔵した水素吸蔵合金であって、少なくとも2基以上からなることを特徴とする。

【0020】

〔請求項6〕の発明は、請求項5において、前記間接的な熱交換器を介して前記高温の高純度水素を冷却する流体が冷却水であり、該熱交換器の熱交換により加温された温水を前記水素吸蔵材料からなる水素の貯蔵・送出手段における水素送出手段の加熱用として供されることを特徴とする。

【0021】

〔請求項7〕の発明は、請求項1乃至6のいずれか一項において、前記高温の高純度水素を冷却する冷却手段と該冷却手段の後流に設置された水素吸蔵材料からなる水素の貯蔵・送出手段との間に、圧力調整手段を介装してなり、前記水素

の貯蔵・送出手段へ供給される前記高純度水素の圧力を調整することを特徴とする。

【0022】

前記構成によれば、以下の作用・効果を奏するものとなる。

【0023】

(1) 改質器より分離した高温の高純度水素を、間接熱交換器である冷却器によって水素吸蔵材料の水素を吸蔵し易い温度まで一旦下げ、水素吸蔵材料へ供給することで、水素吸蔵速度と吸蔵量を増加させるとともに、大気圧以下の低い圧力で改質器から水素を取り出すことが出来るため、水素分離膜の膜面積を減少させることができ、更に真空ポンプを利用した場合に比べ所要動力が著しく減少できる。

【0024】

(2) 水素吸蔵材料に貯蔵した水素を送出するときには、水素吸蔵材料の温度を適切に設定することで高い圧力の水素を得ることができる。このため、圧縮機を用いる場合に必要な水素の圧縮動力を大幅に削減できる。

【0025】

(3) 高温の高純度水素のもつ顕熱を原料ガスや水蒸気の加熱に利用できるため、装置のエネルギー効率を向上させることができる。

【0026】

(4) 水素吸蔵材料の加熱に、高温の高純度水素の冷却に用いた冷却水を利用することで、熱の有効利用を図ることができる。

【0027】

(5) 水素吸蔵材料と冷却手段との間に圧力調整装置を設置することで、水素分離膜の水素透過側の急激な圧力低下を防止することで水素分離膜の耐久性を向上させるとともに、水素吸蔵材料の水素吸蔵に伴う温度の急激な上昇も防止し、水素吸蔵材料の熱衝撃を和らげ、更に、水素製造装置からの水素製造量の経時変化をできるだけ抑制し平準化できる。

【0028】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態を以下に説明するが、本発明はこれらの実施の形態に限定されるものではない。

【0029】

[第1の実施の形態]

図1は本発明を実施する装置構成の概略図である。

図1に示すように、本実施の形態にかかる水素製造装置は、炭化水素や含酸素炭化水素化合物を原料とし、触媒上の水蒸気改質反応によって水素を製造する水素製造装置であって、該触媒を加熱する手段を有するとともに該触媒層内に水素を選択的に分離する水素分離膜を内蔵した水素分離型改質器100と、該改質器100から得られた高温の高純度水素を冷却する冷却手段106と、該冷却手段106の後流に設置された水素吸蔵材料からなる水素の貯蔵・送出手段108とを具備してなるものである。

ここで、前記水素分離型改質器（以下、「改質器」という）100としては、本発明では特に限定されるものではないが、例えば図8、9に示した構造を有するものを使用することができ、以下の説明においては図8、9の装置について同符号を使用し、構成の重複した説明は省略する。

【0030】

この改質器100にはメタンやメタノールなどの炭化水素や含酸素炭化水素からなる原料ガス101と水蒸気102とが供給され、主に水蒸気改質反応により主に水素、一酸化炭素および二酸化炭素からなる混合ガスに改質される。

このガス中の水素が選択的に分離され、改質器100から高温（400～550℃）の高純度水素103として抜き出される。

また、水素が分離された残ガスはオフガス104として改質器100から抜き出され、改質器100の燃焼側に供給され、改質器100のバーナ（図7に示した改質器のバーナ46）において、燃焼用空気105と混合した後、燃焼に供される。

また、供給される原料ガス101の一部101aと混合して燃料として使用しても良い。

【0031】

改質器 100 で分離された高温の高純度水素 103 は、冷却器 106 で冷却され、低温 (30~200℃) の高純度水素 107 となり、水素吸蔵材料からなる水素の貯蔵・送出手段 108 に貯蔵されるとともに、該水素の貯蔵・送出手段 108 から高圧水素 (2 atm 以上) 109 として送出される。

【0032】

また、低温の高純度水素 107 には二酸化炭素や一酸化炭素等のごく微量の不純物が含まれるため、低温の高純度水素 107 の貯蔵あるいは送出中に、間欠的にパージ水素 110a として改質器 100 へ送られ、燃料の一部としている。

または、改質器 100 へ送らない場合には低純度水素 110b として系外へ排气される。

【0033】

第 1 の形態の冷却器 106 は、原料ガス 101 と水蒸気 102 の混合ガス 111 が、間接的に高温の高純度水素 103 と熱交換され、混合ガス 111 は予熱された後に改質器 100 へ供給するようにしている。

【0034】

本発明を実施する水素の貯蔵・送出手段 108 の水素吸蔵材料としては、水素を含む混合ガスから水素を選択的に吸蔵し、加熱することにより吸蔵した水素を放出するものであれば何ら実施形態に制限されるものではない。

【0035】

特に、実用的な水素吸蔵材料としては、いわゆる水素吸蔵合金が知られており、例えば LaNi_5 等の希土類-Ni 系合金、ミッシュメタル系合金、 TiFe 等のチタン・ジルコニウム系合金、 Mg_2Ni 等の Mg 系合金、V 系合金、 CaNi_5 等のカルシウム系合金等が利用可能であるが、本発明では特に限定されるものではない。

また、カーボンナノチューブ等から構成される水素を吸蔵する吸蔵材料でも利用可能である。

【0036】

前記冷却器 106 の間接型熱交換器としては、通常のシェル&チューブ型熱交換器やプレート型熱交換器等が利用でき、高温の高純度水素 103 と直接接触せ

ずに冷却させることができるものであれば実施形態は何ら制限されるものではない。

【0037】

本実施の形態によれば、改質器100より分離した高温（400～550℃）の高純度水素103を、間接熱交換器である冷却器106によって水素吸蔵材料の水素を吸蔵し易い温度である30～200℃程度まで一旦下げ、水素吸蔵材料である水素の貯蔵・送出手段108へ供給することで、水素吸蔵速度と吸蔵量を増加させることができる。

また、大気圧以下の低い圧力で改質器から水素を取り出すことが出来るため、改質器100の水素分離膜の膜面積を減少させることができる。

また、従来のように水素の引出に、真空ポンプを利用した場合に比べ、所要動力が著しく減少できる。

【0038】

水素吸蔵材料に貯蔵した水素を送出するときには、水素吸蔵材料である水素の貯蔵・送出手段108の温度を適切に設定（例えば80℃近傍）することで、高い圧力の放出水素を得ることができる。このため、圧縮機を用いる場合に必要な水素の圧縮動力を大幅に削減できる。

【0039】

さらに、改質器100で改質された高温の高純度水素103のもつ顕熱を、冷却器106において原料ガスや水蒸気の加熱に利用できるため、装置全体のエネルギー効率を向上させることができる。

【0040】

〔第2の実施の形態〕

図2は本発明の第2の実施の形態の装置構成の概略図である。

図2に示すように、前記第1の実施の形態では、高温の高純度水素103のもつ顕熱を利用するため、冷却器106に原料ガス101と水蒸気102との混合ガス111を供給して熱交換しているが、本実施の形態では、燃焼用空気105を供給している。

前記冷却器106は、例えば間接型熱交換器のものを使用することができ、図

2に示した場合では、例えば燃焼用空気105と高温の高純度水素103とが熱交換により水素が冷却されることで、低温の高純度水素107となる。

一方の熱交換し加熱された加熱燃焼空気105aは、改質器100のバーナ（図7に示した改質器のバーナ46）へ供給される。

【0041】

このように、図2に示す形態では、燃焼用空気105が間接的に高温の高純度水素103と熱交換され、予熱された後、改質器100へ供給するようにして、装置全体のエネルギー効率を向上させることができる。

【0042】

〔第3の実施の形態〕

図3に第3の実施形態を示す。この形態では、冷却器106では低温流体120aとして大気あるいは冷却水を冷却器106へ供給し、これらによって高温の高純度水素103と熱交換して低温の高純度水素107を得るようにしている。

なお、熱交換後の低温流体120bは系外へ排気され、他の熱源として利用される。

【0043】

〔第4の実施の形態〕

図4に第4の実施形態を示す。この形態では、水素の貯蔵・送出手段として水素吸蔵材料108Aおよび水素吸蔵材料108Bの2基から構成されており、図4においては、水素吸蔵材料108Aを水素吸蔵側とし、水素吸蔵材料108Bを水素送出側としている。

この水素貯蔵側の水素吸蔵材料108Aでは低温の高純度水素107を流通させ、冷却水121aを供給して該水素吸蔵材料108A全体を冷却することで水素を効率的に吸蔵し貯蔵している。

また、間欠的に低純度水素110bを排気したり、パージ水素110aとして改質器100へ送っている。

一方、水素送出側の水素吸蔵材料108Bでは、低温の水素107を流通させない状態で、別途供給される高温水（50～100℃）122aによって合金全体を加熱し、水素吸蔵合金内に貯蔵された水素を放出し、高圧水素109として

系外へ送出する。

ここで、水素供給側の水素吸蔵材料 108A において、水素吸蔵材料の吸蔵量の設定値まで水素を吸蔵した時点で、低温の高純度酸素 107 の供給と冷却水 121a の供給とを停止し、高温水 122b を流すことによって、高圧水素 109 を放出させる。

これと同時に、水素放出側の水素吸蔵材料 108B では、高温水 122a の供給および高圧水素 109 の放出を停止し、冷却水 121b を流しながら、低温の高純度水素 107 を供給し、水素を吸蔵させる。

以上の操作を交互に繰返しながら、高圧水素 109 を送出する。

また、このとき水素送出側の水素吸蔵材料 108B 内に存在する低純度水素 110c を間欠的に排気することも可能である。

【0044】

なお、水素放出用に供給される高温水 122a, b は、装置内の熱エネルギーを効率よく利用するために高温の高純度水素 103 を冷却する冷却器 106 に供給された冷却水 123 の排熱を利用するようにしても良い。

本実施の形態によれば、水素送出側の水素吸蔵材料 108B の加熱に、高温の高純度水素 103 の冷却に用いた冷却水 123 の排熱を利用することで、熱の有効利用を図ることができる。

【0045】

[第5の実施の形態]

図5に第5の実施形態を示す。この実施形態では、冷却器 106 と水素の貯蔵・送出手段 108 との間に高温の高純度水素 103 および 107 の圧力調整手段 130 を設置するものである。該圧力調整手段 130 としては通常のバルブが利用できる。好ましくは低圧力損失のものが良い。圧力調整後の高純度水素 131 は水素吸蔵材料 108 へ供給される。

本実施の形態によれば、水素の貯蔵・送出手段 108 と冷却手段 106 との間に圧力調整装置 130 を設置することで、改質器 100 内の水素分離膜の水素透過側の急激な圧力低下を防止するバッファゾーンが形成され、この結果水素分離膜の耐久性を向上させることができる。また、水素の貯蔵・送出手段 108 の水

素吸蔵に伴う温度の急激な上昇も防止し、水素の貯蔵・送出手段 108 の熱衝撃を和らげ、更に、水素製造装置からの水素製造量の経時変化をできるだけ抑制し平準化でき、バランスのよい水素製造を行うことができる。

【0046】

【実施例】

以下、本発明の好適な一実施例について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0047】

(実施例 1)

本発明にかかる第一の実施例を図 3 に示した装置構成により説明する。

水素分離型改質器 100 は、実施の形態と同様に、図 7, 8 に示した構造を有するものとした。

冷却手段 106 である熱交換器は、プレートフィン型のものを用い、低温流体 120a として冷却水を用い、高温の高純度水素 103 を冷却した。

水素の貯蔵・送出手段 108 の水素吸蔵材料としては、 LaNi_5 よりなる水素吸蔵合金を 2 基用いて構成した。

図 3 に示したフローに従って、下記のような具体的な条件で水素を製造した。

【0048】

(1) 水素分離型改質器 (100)

① 主要構成

改質器 100 の触媒としては、粒子状の NiO 系触媒を用い、水素分離膜は Pd 合金製のものを用いた。また、膜面積は 0.68m^2 とした。

② 運転条件

改質器の反応温度を 550°C とし、反応圧力を 6atm とし、原料ガスとしては、メタンを用いた。

なお、原料ガス流量は $1.5\text{m}^3\text{N/h}$ とし、スチーム・カーボン比は 3 として運転した。

【0049】

(2) 冷却器 (106)

冷却器 106 である熱交換器はプレートフィン型のものを用い、冷却媒体として冷却水を用いた。冷却水の入口温度を 25℃、冷却水の出口温度を 80℃とした。

冷却器 106 に供給される高温の高純度水素 103 の入口温度を 450℃とし、熱交換後の低温の高純度水素 107 の出口温度を 40℃とした。

【0050】

(3) 水素の貯蔵・送出手段 (108)

水素の貯蔵・送出手段 108 である水素吸蔵合金は LaNi_5 合金を 2 基用いた。

該水素吸蔵合金の吸蔵時の冷却水入口温度は 30℃とし、放出時の冷却水入口温度は 80℃とした。

なお、水素吸蔵合金の吸蔵能力は $4 \text{ m}^3 \text{ N} / \text{基}$ である。

【0051】

(4) 水素製造量

本実施例のように水素吸蔵合金を用いた場合における水素製造量は $3.0 \text{ m}^3 \text{ N} / \text{h}$ であった。

一方、本実施例において、水素吸蔵合金を用いない場合では、水素製造量は $1.5 \text{ m}^3 \text{ N} / \text{h}$ と約 1/2 であった。

【0052】

(5) 水素圧縮動力

本実施例では、水素吸蔵合金で 6 atm の水素を $3.0 \text{ m}^3 \text{ N} / \text{h}$ 供給する時の所要動力は約 0.05 kW であった。

一方、水素 $3.0 \text{ m}^3 \text{ N} / \text{h}$ を 1 atm から 6 atm までコンプレッサで圧縮した時の所要動力は約 0.9 kW であった。

【0053】

(実施例 2)

本発明にかかる第二の実施例を図 3 に示した装置構成により説明する。

【0054】

(1) 水素分離型改質器 (100)

構成および運転条件は実施例 1 と同じとした。

【0055】

(2) 冷却器 (106)

冷却器 106 において、低温の高純度水素 107 の出口温度を 80℃とした
 以外は、実施例 1 に同じとした。

【0056】

(3) 水素吸蔵合金

実施例 1 と同じ構成および運転条件とした。

【0057】

(4) 水素製造量

第 1 の実施例のように高純度水素出口温度を 40℃とした場合には、 3.0 m^3
 N/h であったが。高純度水素出口温度を 80℃とした場合には、 $2.0 \text{ m}^3 \text{ N/h}$
 h であった。

【0058】

(実施例 3)

本発明にかかる第 3 の実施例を図 5 に示した装置構成により説明する

水素分離型改質器 100、熱交換器 106、水素吸蔵材料 108 は、共に実施
 例 1 と同じ構成とした。また圧力調整装置 130 は圧力調整弁よりなり、水素吸
 蔵材料 108 による水素吸蔵開始時の急激な圧力低下を緩和するため、熱交換器
 106 から流出する低温の高純度水素 107 の急激な圧力変化を抑制する。

下記のような具体的な条件で水素を製造した。

【0059】

水素分離型改質器 100、熱交換器 106、水素吸蔵合金 108 の構成および
 運転条件は実施例 1 と同じとした。

【0060】

図 6 に水素吸蔵時における低温の高純度水素の圧力変化を示す。圧力調整する
 ことで吸蔵を開始した時点で生ずる急激な圧力低下が緩和される。

【0061】

本実施例のように、圧力調整装置 130 を設置した場合には、 $3.5 \text{ m}^3 \text{ N/h}$

と向上した。

なお、圧力調整装置を用いない場合は $3.0 \text{ m}^3 \text{ N/h}$ であった。

【0062】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の〔請求項1〕の発明によれば、炭化水素や含酸素炭化水素化合物を原料とし、触媒上の水蒸気改質反応によって水素を製造する水素製造装置であって、該触媒を加熱する手段を有するとともに該触媒層内に水素を選択的に分離する水素分離膜を内蔵した水素分離型改質器と、該改質器から得られた高温の高純度水素を冷却する冷却手段と、該冷却手段の後流に設置された水素吸蔵材料からなる水素の貯蔵・送出手段とを具備してなるので、以下の効果を奏する。

- (1) 水素分離型改質器に内蔵された水素分離膜の透過側に分離された高純度水素を、一旦冷却後、水素吸蔵材料に吸蔵させることで、水素製造量を増加させることができる。
- (2) また、水素分離型改質器からの高純度水素を冷却器によって、水素吸蔵材料の吸蔵性能に適合した温度まで冷却することで、水素吸蔵量を増加させることができる。
- (3) 前記の効果から、水素分離膜の面積を減少させることができる。
- (4) 水素の圧縮・送風に機械的な回転機を使用しないため、動力を削減できる。

【0063】

〔請求項2〕の発明によれば、前記高温の高純度水素を冷却する手段が、間接的な熱交換器からなるので、効率的な熱交換ができる。

【0064】

〔請求項3〕の発明によれば、請求項1又は2において、前記間接的な熱交換器を介して前記高温の高純度水素を冷却する流体が、前記水素分離型改質器に供給される原料ガス又は燃焼用空気のいずれか一方又は両方であるので、熱交換に別途冷却水等を用いることが不要となり、また、予熱により改質効率が向上し、装置全体の熱交率を向上させることができる。

【0065】

【請求項 4】の発明によれば、請求項 1 乃至 3 のいずれか一項において、前記間接的な熱交換器を介して前記高温の高純度水素を冷却するための流体が大気又は冷却水のいずれか一方又は両方であるので、高温の高純度水素の顕熱を回収し利用することができる。

【0066】

【請求項 5】の発明によれば、請求項 1 乃至 4 のいずれか一項において、前記水素吸蔵材料からなる水素の貯蔵・送出手段が、加熱冷却手段を内蔵した水素吸蔵合金であって、少なくとも 2 基以上からなるので、効率的な水素の吸蔵が可能となる。

【0067】

【請求項 6】の発明によれば、請求項 5 において、前記間接的な熱交換器を介して前記高温の高純度水素を冷却する流体が冷却水であり、該熱交換器の熱交換により加温された温水を前記水素吸蔵材料からなる水素の貯蔵・送出手段における水素送出手段の加熱用として供されるので、高温の高純度水素の顕熱を回収し利用することができる。

【0068】

【請求項 7】の発明によれば、請求項 1 乃至 6 のいずれか一項において、前記高温の高純度水素を冷却する冷却手段と該冷却手段の後流に設置された水素吸蔵材料からなる水素の貯蔵・送出手段との間に、圧力調整手段を介装してなり、前記水素の貯蔵・送出手段へ供給される前記高純度水素の圧力を調整することにより、分離された高純度水素の圧力変化を調整でき、水素吸蔵量を増加することができる。

また、圧力変化を緩和することで、水素分離膜の透過側と非透過側との圧力差の変動を小さくできるため、膜の耐久性向上を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の第 1 の実施の形態の概略図である。

【図 2】

本発明の第 2 の実施の形態の概略図である。

【図 3】

本発明の第 3 の実施の形態の概略図である。

【図 4】

本発明の第 4 の実施の形態の概略図である。

【図 5】

本発明の第 5 の実施の形態の概略図である。

【図 6】

水素吸蔵時における低温の高純度水素の圧力変化のグラフである。

【図 7】

水素製造装置の斜視的断面図である。

【図 8】

図 7 の水素製造装置の模式的横断面図である。

【図 9】

従来の水素製造装置の概略図である。

【符号の説明】

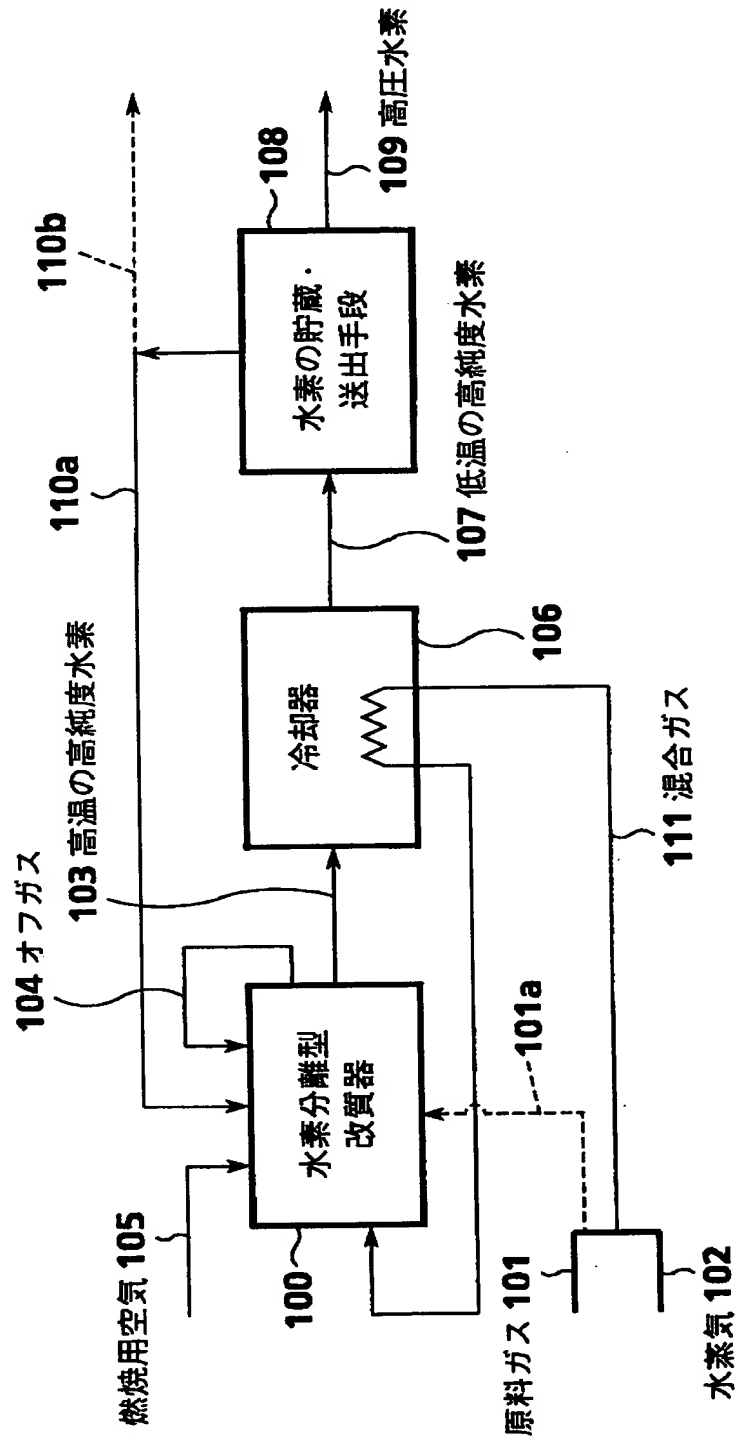
- 1 0 0 改質器
- 1 0 1 原料ガス
- 1 0 2 水蒸気
- 1 0 3 高純度水素
- 1 0 4 オフガス
- 1 0 5 燃焼用空気
- 1 0 6 冷却器
- 1 0 7 低温の高純度水素
- 1 0 8、1 0 8 A、B 水素吸蔵材料
- 1 0 9 高圧水素
- 1 1 0 a パージ水素
- 1 1 0 b 低純度水素
- 1 1 0 c 低純度水素
- 1 2 1 a、1 2 1 b 冷却水

- 1 2 2 a, 1 2 2 b 高温水
- 1 2 3 冷却水
- 1 3 0 圧力調整装置
- 1 3 1 圧力調整後の高純度水素

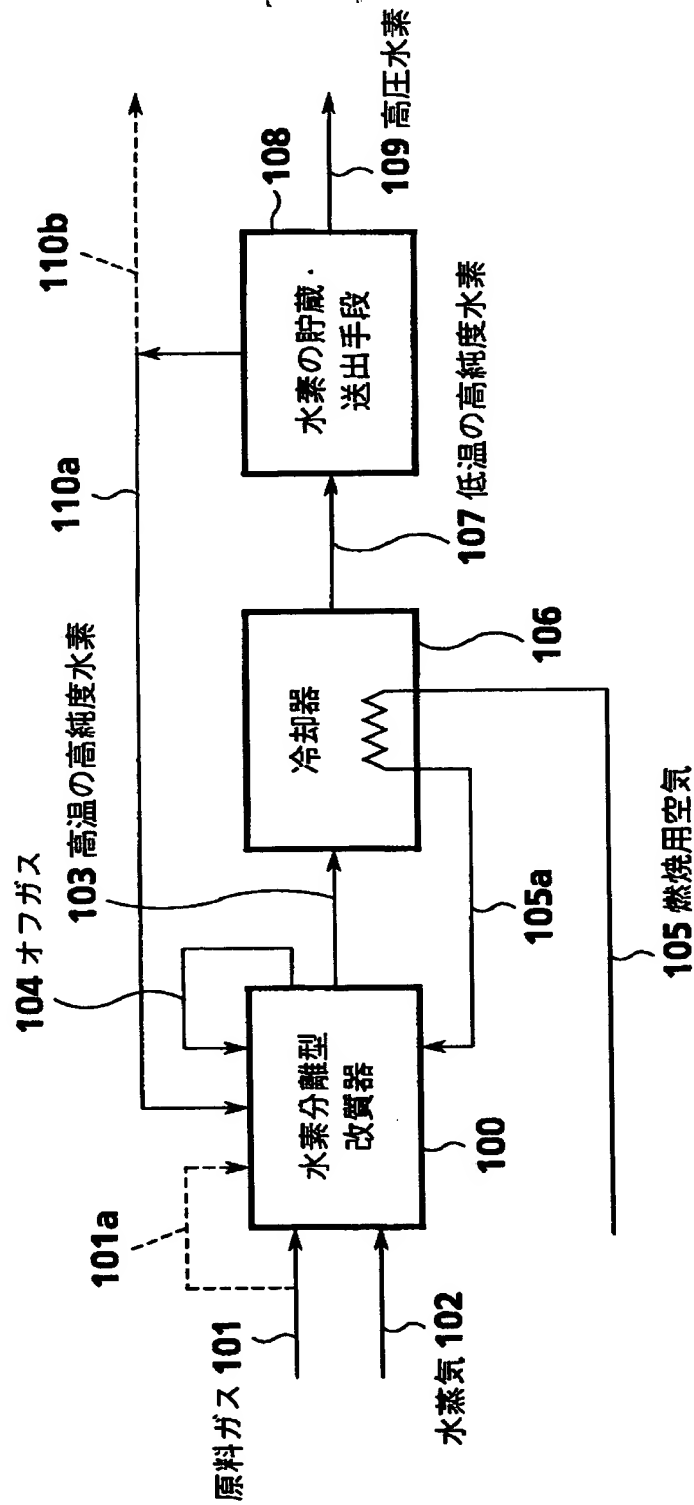
【書類名】

図面

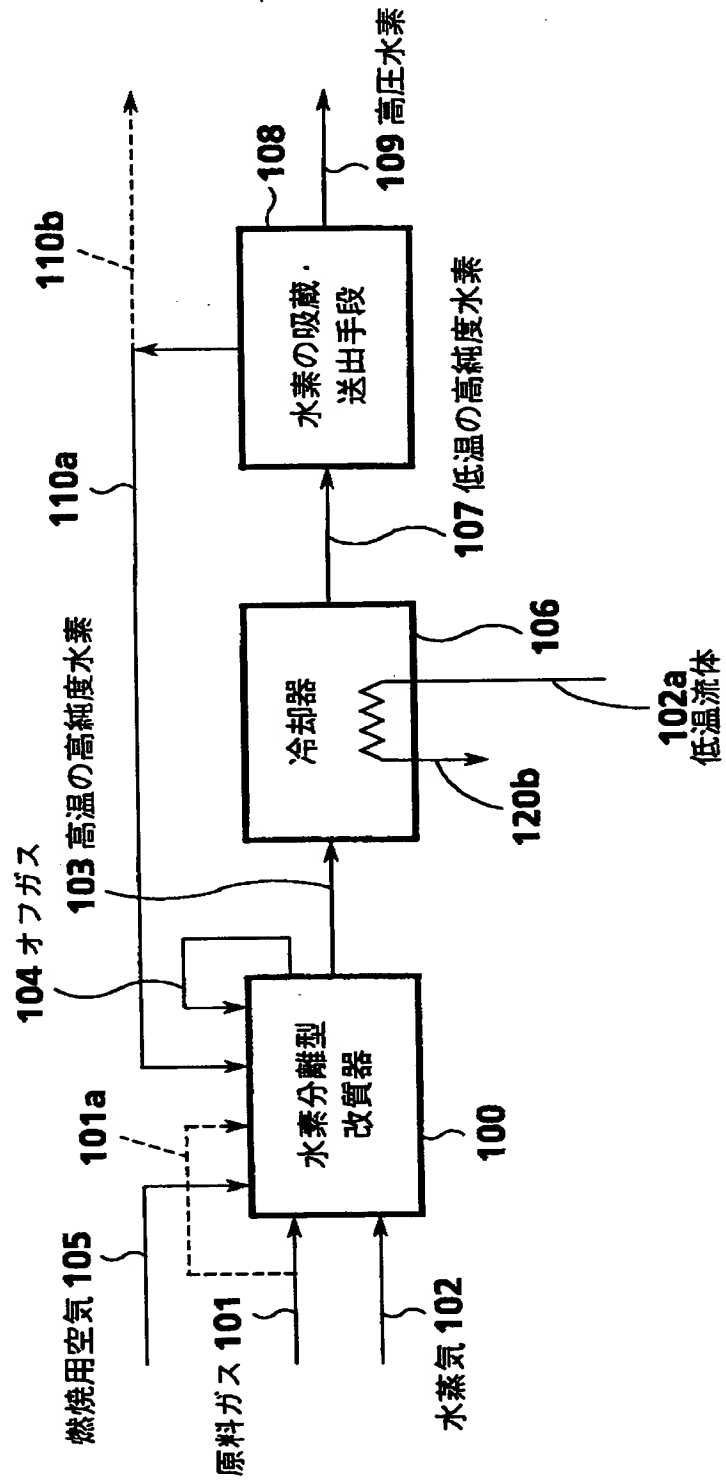
【図 1】



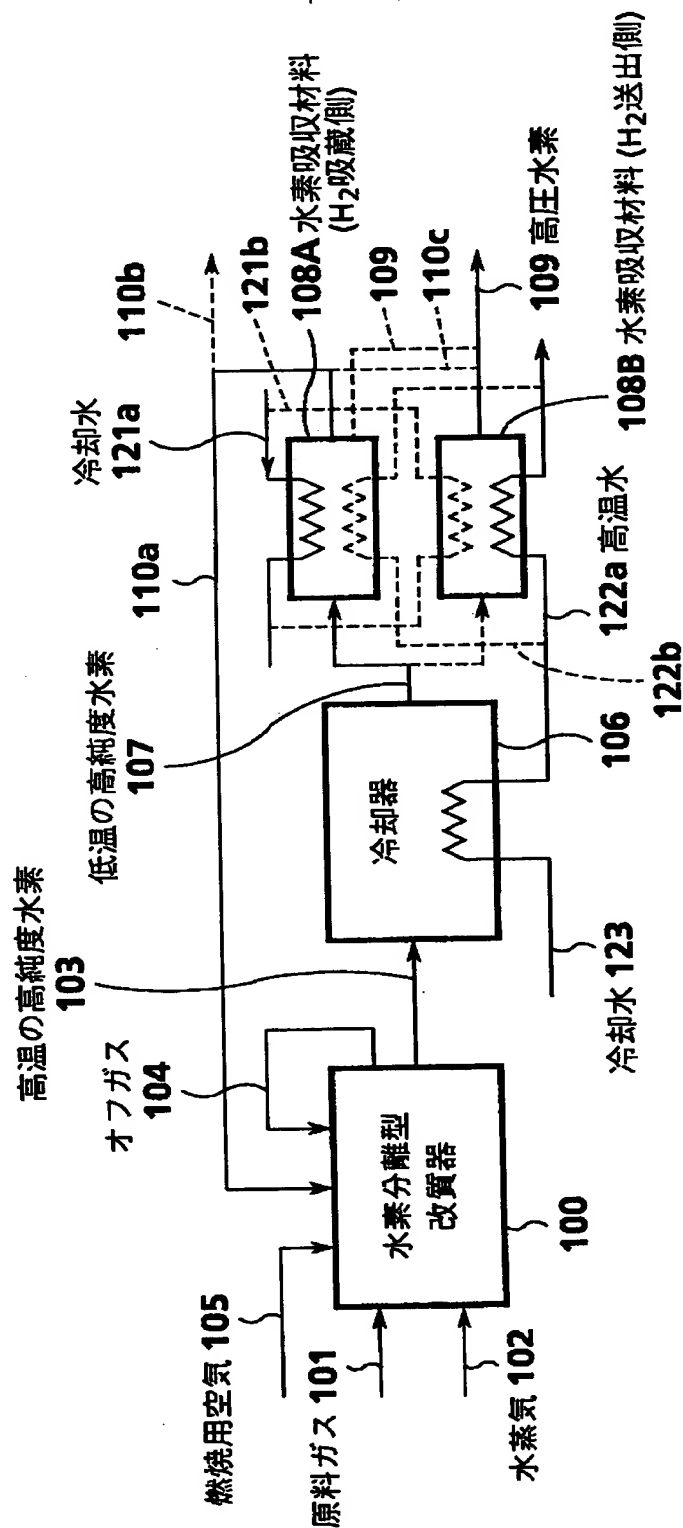
【図 2】



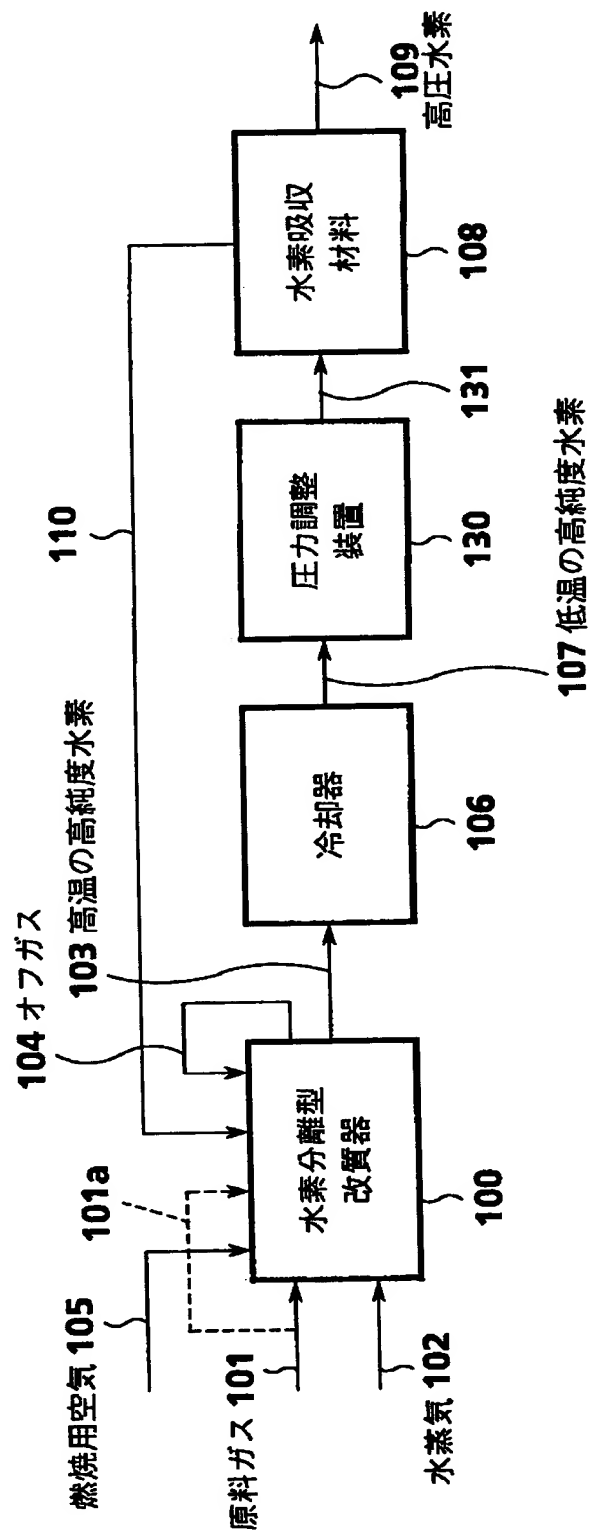
【図3】



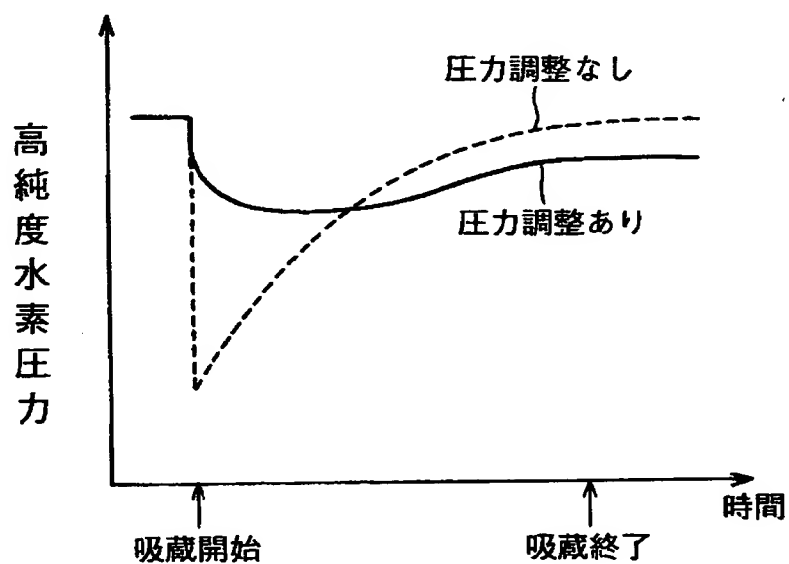
【図 4】



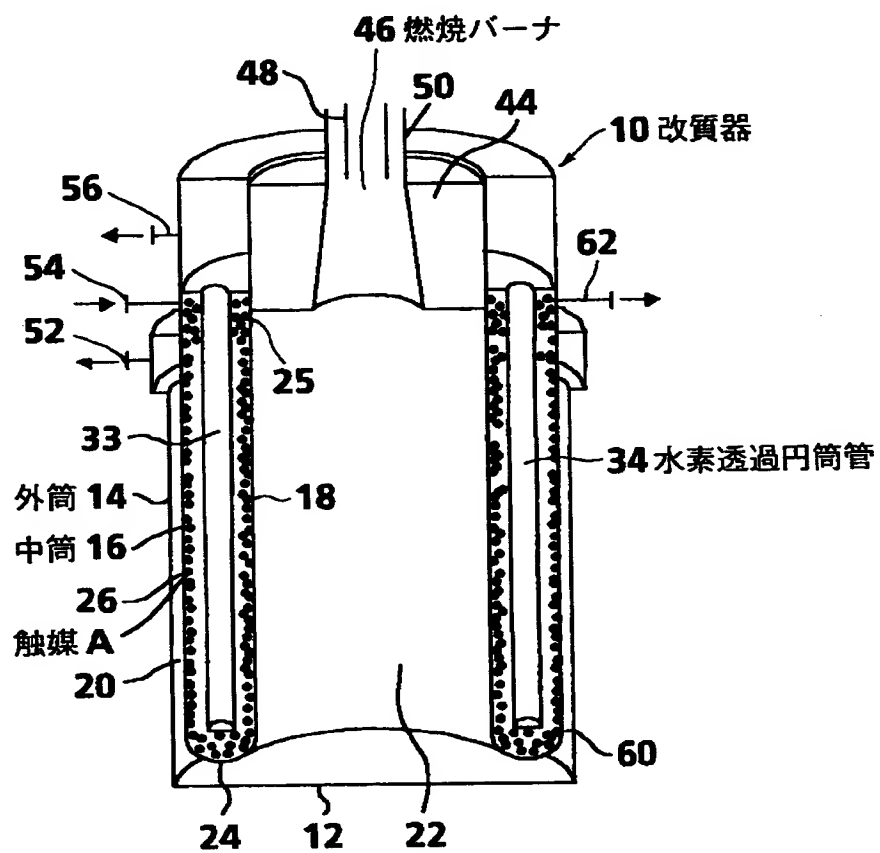
【図 5】



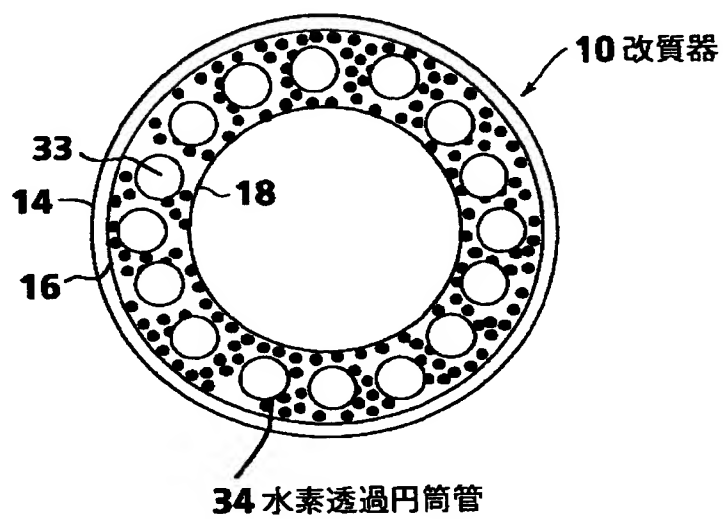
【図6】



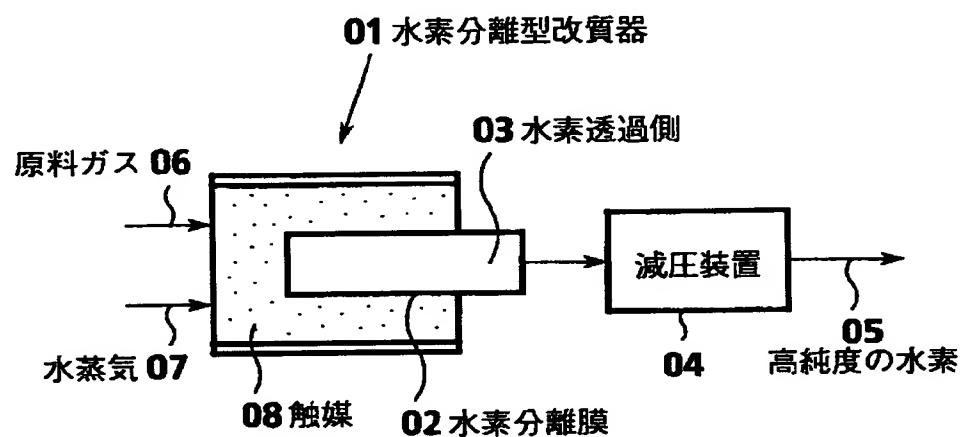
【図7】



【図 8】



【図9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 炭化水素や含酸素炭化水素化合物を原料として水蒸気改質反応によって水素を製造する水素製造装置を提供することを課題とする。。

【解決手段】 炭化水素や含酸素炭化水素化合物を原料とし、触媒上の水蒸気改質反応によって水素を製造する水素製造装置であって、該触媒を加熱する手段を有するとともに該触媒層内に水素を選択的に分離する水素分離膜を内蔵した水素分離型改質器 1 0 0 と、該改質器 1 0 0 から得られた高温の高純度水素を冷却する冷却手段 1 0 6 と、該冷却手段 1 0 6 の後流に設置された水素吸蔵材料からなる水素の貯蔵・送出手段 1 0 8 とを具備してなる。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006208]

1. 変更年月日	1990年 8月10日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区丸の内二丁目5番1号
氏 名	三菱重工業株式会社